

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-100478

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl.

C10L 3/10  
B01D 53/62

(21)Application number : 07-256174

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 03.10.1995

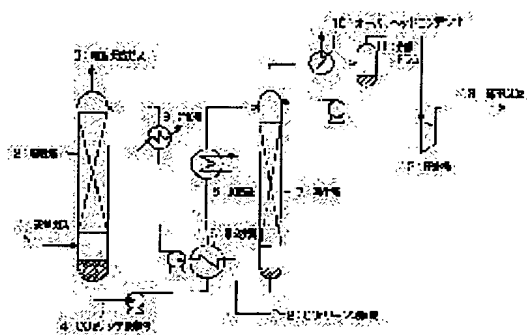
(72)Inventor : IIJIMA MASAKI  
MITSUOKA SHIGEAKI

## (54) METHOD FOR REMOVING HIGH-CONCENTRATION CARBON DIOXIDE GAS FROM HIGH-PRESSURE NATURAL GAS

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To remove and collect high-concentration CO<sub>2</sub> from a high-pressure natural gas while keeping the gas to high pressure.

**SOLUTION:** A purified natural gas having lowered CO<sub>2</sub> content is produced by absorbing high-concentration CO<sub>2</sub> in a high-pressure natural gas having a CO<sub>2</sub> partial pressure of  $\geq 2\text{kg/cm}^2$  and a total pressure of  $\geq 30\text{kg/cm}^2$  by a gas-liquid contact absorption process using a reclaimed CO<sub>2</sub>-lean liquid having a saturated CO<sub>2</sub> absorption difference of  $\geq 30\text{Nm}^3/\text{solvent (ton)}$  between 40°C and 120°C under a CO<sub>2</sub> partial pressure of 2kg/cm<sup>2</sup>. A CO<sub>2</sub>-rich liquid is also produced by this process. The CO<sub>2</sub>-rich liquid is heated in the reclaiming step without decreasing the pressure to isolate high-pressure CO<sub>2</sub> having a pressure of  $\geq 10\text{kg/cm}^2$  and the reclaimed CO<sub>2</sub>-lean liquid is circulated to and reused in the absorption step.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3626796

[Date of registration] 10.12.2004

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号

特開平9-100478

(43)公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 1 0 L 3/10  
B 0 1 D 53/62

識別記号 庁内整理番号  
6958-4H

F I  
C 1 0 L 3/00  
B 0 1 D 53/34

### 技術表示箇所

B

**1 3 5 Z**

審査請求 未請求 請求項の数 1 O.L. (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-256174

(22)出願日 平成7年(1995)10月3日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 飯島 正樹

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工株式会社本社内

(72)發明者 光岡 薰明

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内

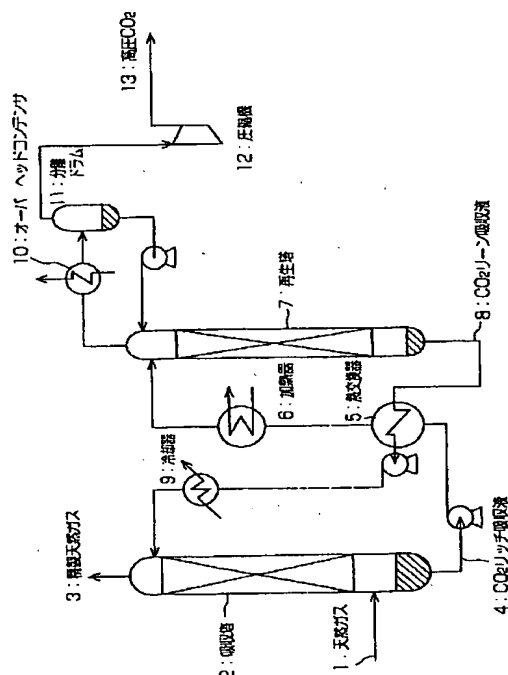
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 高圧天然ガス中の高濃度炭酸ガスを除去する方法

(57) 【要約】

【課題】 高圧天然ガス中の高濃度CO<sub>2</sub>を高圧状態で除去、採取する方法に関する。

【解決手段】  $\text{CO}_2$  の分圧が  $2 \text{ kg} / \text{cm}^2$  のときの温度  $40^\circ\text{C}$  と  $120^\circ\text{C}$  における飽和  $\text{CO}_2$  吸収量の差が  $30 \text{ Nm}^3 / \text{溶媒 (トン)}$  以上である  $\text{CO}_2$  吸収液の再生された  $\text{CO}_2$  リーン吸収液を用いて、気液接触による吸収工程により  $\text{CO}_2$  分圧が  $2 \text{ kg} / \text{cm}^2$  以上で、かつ圧力  $30 \text{ kg} / \text{cm}^2$  以上の高压天然ガス中の高濃度  $\text{CO}_2$  を吸収させて  $\text{CO}_2$  含量を低下させた精製天然ガスを得ると共に  $\text{CO}_2$  リッチ吸収液を生成させ、次いで再生工程において前記  $\text{CO}_2$  リッチ吸収液を脱圧させることなく加熱して圧力が  $10 \text{ kg} / \text{cm}^2$  以上の高压  $\text{CO}_2$  を遊離させると共に  $\text{CO}_2$  リーン吸収液を再生させて前記吸収工程に循環させて再使用する高压天然ガス中の高濃度  $\text{CO}_2$  を除去する方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭酸ガスの分圧が $2\text{ kg/cm}^2$ （絶対圧）のときの温度 $40^\circ\text{C}$ と $120^\circ\text{C}$ における飽和炭酸ガス吸収量の差が $30\text{ Nm}^3/\text{溶媒（トン）}$ 以上である炭酸ガス吸収液の再生された炭酸ガスリーン吸収液を用いて、気液接触による吸収工程により炭酸ガス分圧が $2\text{ kg/cm}^2$ （絶対圧）以上で、かつ圧力 $30\text{ kg/cm}^2$ （絶対圧）以上の高圧天然ガス中の高濃度炭酸ガスを吸収させて炭酸ガス含量を低下させた精製天然ガスを得ると共に炭酸ガスリッチ吸収液を生成させ、次いで再生工程において前記炭酸ガスリッチ吸収液を脱圧させることなく加熱して圧力が $10\text{ kg/cm}^2$ （絶対圧）以上の高圧炭酸ガスを遊離させると共に炭酸ガスリーン吸収液を再生させて前記吸収工程に循環させて再使用することを特徴とする高圧天然ガス中の高濃度炭酸ガスを除去する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高圧天然ガス中の高濃度炭酸ガス（ $\text{CO}_2$ ）を除去する方法に関する。さらに詳しくは、天然ガス生産現場などにおいて、得られた圧力（絶対圧、以下同様。） $30\text{ kg/cm}^2$ 以上の高圧天然ガス中の $\text{CO}_2$ を分離・除去して精製天然ガスとすると共に、分離された $\text{CO}_2$ を原油の3次回収としての利用する際や地中の帯水層に永久保存する際の圧入に有利な比較的高圧の状態を得ることのできる高圧天然ガス中の高濃度 $\text{CO}_2$ を除去する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガス田で生産される天然ガスには、通常、相当量の $\text{CO}_2$ が含まれている場合がある。このような天然ガスを生産現場から遠隔の消費地に輸送する際の、輸送コストを削減したり、燃焼発熱量を消費地の規格に合わせる必要などから、ある程度の $\text{CO}_2$ を予め除去して、精製天然ガス中の $\text{CO}_2$ を $2\sim 3\text{ vol}\%$ ～十数 $\text{vol}\%$ としている。このようにして天然ガス生産現場またはその近くにおける1次的精製により分離された $\text{CO}_2$ は従来殆ど利用されておらず、そのまま大気中に廃棄されるか、油田の原油3次回収のための圧入ガスとして僅かに使用されていたに過ぎない。従って、前記精製により分離されて得られる $\text{CO}_2$ の圧力は殆ど考慮されていなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、近年の大気中の $\text{CO}_2$ 増加による地球温暖化が問題視されるようになり、前記のように分離された $\text{CO}_2$ を昇圧して地中の帯水層に圧入して永久保存したり、原油の3次回収に積極的に使用しなければならない状況になっている。しかし、従来採用されていた天然ガスからの $\text{CO}_2$ の除去方法では高圧の天然ガスを処理するにもかかわらず、分離されて得られる $\text{CO}_2$ は大気圧に近い低圧であり、前記

のような永久保存や原油の3次回収に際しては大気圧に近い低圧から圧入に必要な $150\text{ kg/cm}^2$ 程度まで $\text{CO}_2$ を昇圧しなければならないという問題があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは天然ガスからの $\text{CO}_2$ の除去と分離される $\text{CO}_2$ の処分や利用に関する前記問題点を鋭意検討した結果、 $\text{CO}_2$ 吸収能を有する吸収液の中で、飽和吸収量の温度依存性が高い、いわゆる物理的吸収性能を有する吸収液を用いる特定の方法を採用することにより、従来プロセスに比べ遙かに簡略化された低設備コストで、しかも従来の方法に比べ遙かに高圧の分離 $\text{CO}_2$ が低エネルギーコストで得られることに想到し、本発明を完成させることができた。

【0005】すなわち本発明によれば、 $\text{CO}_2$ の分圧が $2\text{ kg/cm}^2$ のときの温度 $40^\circ\text{C}$ と $120^\circ\text{C}$ における飽和 $\text{CO}_2$ 吸収量の差が $30\text{ Nm}^3/\text{溶媒（トン）}$ 以上である $\text{CO}_2$ 吸収液の再生された $\text{CO}_2$ リーン吸収液を用いて、気液接触による吸収工程により $\text{CO}_2$ 分圧が $2\text{ kg/cm}^2$ 以上で、かつ圧力 $30\text{ kg/cm}^2$ 以上の高圧天然ガス中の高濃度 $\text{CO}_2$ を吸収させて $\text{CO}_2$ 含量を低下させた精製天然ガスを得ると共に $\text{CO}_2$ リッチ吸収液を生成させ、次いで再生工程において前記 $\text{CO}_2$ リッチ吸収液を脱圧させることなく加熱して圧力が $10\text{ kg/cm}^2$ 以上の高圧 $\text{CO}_2$ を遊離させると共に $\text{CO}_2$ リーン吸収液を再生させて前記吸収工程に循環させて再使用することを特徴とする高圧天然ガス中の高濃度 $\text{CO}_2$ を除去する方法が提供される。

【0006】本発明に使用される $\text{CO}_2$ 吸収液は $\text{CO}_2$ を吸収させた後、大部分の $\text{CO}_2$ を遊離させる再生工程で再生して吸収工程にて循環使用される。本発明においては、前記 $\text{CO}_2$ 吸収液の $\text{CO}_2$ 吸収性能として、 $\text{CO}_2$ の分圧が $2\text{ kg/cm}^2$ のとき、温度 $40^\circ\text{C}$ と $120^\circ\text{C}$ における飽和 $\text{CO}_2$ 吸収量の差が $30\text{ Nm}^3/\text{溶媒（トン）}$ 以上であることが必要であり、好ましくは $40\text{ Nm}^3/\text{溶媒（トン）}$ 以上である。通常、吸収液は温度および $\text{CO}_2$ の分圧が特定されれば、その特定吸収液に対する $\text{CO}_2$ 吸収飽和曲線に従い飽和 $\text{CO}_2$ 吸収量は $\text{CO}_2$ 混合気体の種類に殆ど左右されずに特定の値となる。本発明においては、後記のように圧力 $30\text{ kg/cm}^2$ 以上の高圧の天然ガスから後工程の $\text{CO}_2$ 吸収液の再生によって得られる $\text{CO}_2$ リーン吸収液を用いて $\text{CO}_2$ を吸収・除去し、得られる $\text{CO}_2$ リッチ吸収液を再生工程において、実質的に脱圧させることなく加熱により $\text{CO}_2$ を遊離させる。従って、比較的低温かつ再生工程に比べ低 $\text{CO}_2$ 分圧下で容易に $\text{CO}_2$ を吸収することができ、再生工程において加熱により $\text{CO}_2$ が遊離しやすい吸収液ほど、すなわち比較的高温でかつ比較的高 $\text{CO}_2$ 分圧下で $\text{CO}_2$ が遊離しやすい吸収液ほど好ましいこととなる。

【0007】吸収液の飽和 $\text{CO}_2$ 吸収量の温度依存性は

3

吸収液を構成する化学薬剤や溶媒の種類に大きく依存する。本発明では吸収液の有する吸収工程におけるCO<sub>2</sub>の吸収能と再生工程における加熱によるCO<sub>2</sub>の遊離能の指標として、一定のCO<sub>2</sub>の分圧下、すなわちCO<sub>2</sub>の分圧が2 kg/cm<sup>2</sup>のときの温度40℃と120℃における飽和CO<sub>2</sub>吸収量の差で表すこととし、それが30 Nm<sup>3</sup>/溶媒(トン)以上、特に好ましくは40 Nm<sup>3</sup>/溶媒(トン)以上となる吸収液を用いる。よって、前記CO<sub>2</sub>分圧下における飽和CO<sub>2</sub>吸収量の差が30 Nm<sup>3</sup>/溶媒(トン)以上であり、再生加熱温度で安定であれば特に吸収液の種類は限定されない。また前記CO<sub>2</sub>の分圧が2 kg/cm<sup>2</sup>のときの温度40℃における飽和CO<sub>2</sub>吸収量はCO<sub>2</sub>リーン吸収液のCO<sub>2</sub>吸収量の吸収能の指標にもなるものであり、本発明では、この吸収量が好ましくは30 Nm<sup>3</sup>/溶媒(トン)以上、特に40 Nm<sup>3</sup>/溶媒(トン)以上である吸収液を用いることが好ましい。前記吸収液の具体例として、N-メチルジエタノールアミン(MDEA)水溶液、トリエタノールアミン水溶液、炭酸カリウム水溶液などまたはそれらにピペラジンなどのCO<sub>2</sub>吸収促進剤

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の方法で採用できるプロセスの一例を図1により具体的に説明する。また、比較のため従来採用されていたプロセスの一例を図2に示す。

【0009】図1において、1は天然ガス、2は吸収塔、3は精製天然ガス、4はCO<sub>2</sub>リッチ吸収液、5は熱交換器、6は加熱器、7は再生塔、8はCO<sub>2</sub>リーン吸収液、9は冷却器、10はオーバヘッドコンデンサ、11は分離ドラム、12は圧縮機(コンプレッサ)、13は高圧CO<sub>2</sub>である。図1のプロセスを用いて、本発明の方法による天然ガス中のCO<sub>2</sub>を吸収液として45 wt%MDEA水溶液を用いて除去する場合の条件の一例を説明する。CO<sub>2</sub>含量26 vol%の天然ガス1は圧力58 kg/cm<sup>2</sup>、25℃の条件で吸収塔2の下部に供給される。吸収塔2では上方に供給されたCO<sub>2</sub>リーン吸収液と上昇する天然ガスが効率よく気液接触できるように、例えば不規則充填物などが充填されている。CO<sub>2</sub>リーン吸収液との接触によりCO<sub>2</sub>が除去された精製天然ガス3はCO<sub>2</sub>含量2 vol%、温度50℃、圧力58 kg/cm<sup>2</sup>となって吸収塔2の上部から塔外に取出される。一方、CO<sub>2</sub>を吸収したCO<sub>2</sub>リッチ吸収液はCO<sub>2</sub>リッチ吸収液4となり、ポンプにより再生工程に供給され再生される。

【0010】再生工程は主に熱交換器5、加熱器6および再生塔7からなり、後記高温CO<sub>2</sub>リーン吸収液8との熱交換器5による熱交換で加熱され、次いでスチームを熱源とする加熱器6によりさらに加熱されて再生塔7

4

に供給される。再生塔7は前記加熱により遊離状態になったCO<sub>2</sub>と吸収液とを分離し、CO<sub>2</sub>リーン吸収液とする目的で設置されたものであり、特にリボイラなどの加熱器は不要であるが必要に応じて設置してもよい。遊離されたCO<sub>2</sub>はオーバヘッドコンデンサ10で冷却されて分離ドラム11により同伴吸収液と分離される。このCO<sub>2</sub>は約40℃で圧力55 kg/cm<sup>2</sup>と比較的高圧であり、圧縮機12により圧縮されて圧力150 kg/cm<sup>2</sup>の高圧CO<sub>2</sub>とされ、原油の3次回収に使用されたり地中保存される。

【0011】一方、再生塔7の塔底から拔出されるCO<sub>2</sub>リーン吸収液8は温度約140℃であり、前記のように熱交換器5によりCO<sub>2</sub>リッチ吸収液4を加熱して冷却され、更に冷却器9により冷却水や海水などにより冷却されて吸収塔2上部に循環供給される。

【0012】前記本発明の高圧天然ガス中のCO<sub>2</sub>の除去方法を、従来プロセスを採用した図2と比較する。図2においては、図1と同様の目的で設置された設備や同様の内容物は同じ番号を用いている。図2のプロセスにおいて、図1と同様に供給された天然ガス1は図1と同様の条件でCO<sub>2</sub>を吸収・除去され、吸収塔2の上部から精製天然ガス3として取出される。一方、CO<sub>2</sub>リッチ吸収液4はポンプにより拔出され、第1フラッシュドラム21においてフラッシュされ、符号32で示す遊離CO<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>含量が低下した吸収液とする。後者は更に加熱器22で加熱され、次いで第2フラッシュドラム23に供給され、再度フラッシュさせられ、オーバヘッドコンデンサ24および第1分離ドラム25を経て符号33で示す遊離CO<sub>2</sub>を回収する。第2のフラッシュドラム23により遊離されたCO<sub>2</sub>はほぼ常圧で得られるので、これを第1圧縮機26で圧縮して前記の符号32で示す遊離CO<sub>2</sub>と合わせ、第2分離ドラム27を経て第2圧縮機28、第3分離ドラム29、第3圧縮機30により圧縮し、圧力約150 kg/cm<sup>2</sup>の符号31で示す高圧CO<sub>2</sub>を得る。またほぼ常圧で得られるCO<sub>2</sub>リーン吸収液8は昇圧ポンプにより昇圧され、冷却器34により冷却されてCO<sub>2</sub>リーン吸収液8'とされ吸収塔2の上部に供給される。

【0013】図1および図2の比較から明らかなように、同じ圧力150 kg/cm<sup>2</sup>の遊離CO<sub>2</sub>を得るのに、図1の本発明の方法を用いることにより、遙かに設備が簡略化されることが分かる。特に運転操作管理が煩雑な回転駆動を含む圧縮機が大幅に削減できることが分かる。また前記MDEAの水溶液を吸収液として用いる場合、その吸収液のCO<sub>2</sub>飽和吸収曲線から両プロセスに必要なエネルギーを計算し、表1にまとめた。なお、動力機器の熱効率を25%とした。

#### 【0014】

#### 【表1】

表 1

	図 1 (実施例)	図 2 (比較例)
天然ガス供給量 (Nm <sup>3</sup> /H) (25°C、58kg/cm <sup>2</sup> 、CO <sub>2</sub> 含量26vol%)	37,852	37,852
精製天然ガス排出量 (Nm <sup>3</sup> /H) (50°C、57.9kg/cm <sup>2</sup> 、CO 含量2vol%)	28,310	28,310
吸収液の循環量 (T/H)	555	555
遊離CO <sub>2</sub> 総流量 (Nm <sup>3</sup> /H)	9542	9542
第1圧縮機出口CO <sub>2</sub> 圧力 (kg/cm <sup>2</sup> ) (圧縮機動力kW)	/	4.8 (450)
第2圧縮機出口CO <sub>2</sub> 圧力 (kg/cm <sup>2</sup> ) (圧縮機動力kW)		30 (937)
第3圧縮機出口CO <sub>2</sub> 圧力 (kg/cm <sup>2</sup> ) (圧縮機動力kW)		150 (695)
圧縮機12出口CO <sub>2</sub> 圧力 (kg/cm <sup>2</sup> ) (圧縮機動力kW)	150 (181)	/
CO <sub>2</sub> の圧縮機以外の動力 (kW)	80	1159
合 計 動 力 (kW)	261	3241
CO <sub>2</sub> リッチ吸収液の加熱熱量合計 (Kcal/H)	10.5×10 <sup>6</sup>	1.07×10 <sup>6</sup>
熱量を動力に換算した総動力 (kW) (熱効率η=25%)	3313	3552

## 【0015】

【発明の効果】以上のように、天然ガスに含まれる高濃度CO<sub>2</sub>を吸収・除去し、原油の3次回収やCO<sub>2</sub>の地中保存に適した高圧分離CO<sub>2</sub>を得る場合、本発明の方法によれば、設備が簡略化され、またエネルギー的にも有利である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高圧天然ガス中のCO<sub>2</sub>を除去する方

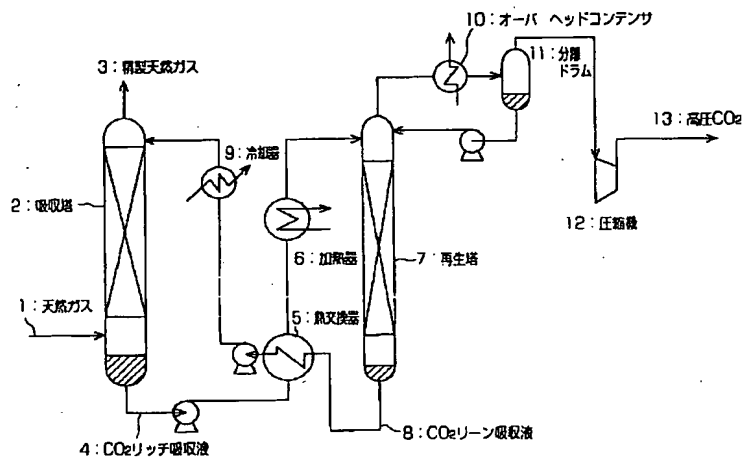
30 法で採用できるプロセスの一例を示す図。

【図2】高圧天然ガス中のCO<sub>2</sub>を除去する従来の方法で採用できるプロセスの一例を示す図。

## 【符号の説明】

1：天然ガス、2：吸収塔、3：精製天然ガス、4：CO<sub>2</sub>リッチ吸収液、5：熱交換器、7：再生塔、8：CO<sub>2</sub>リーン吸収液、12：圧縮機、13：高圧CO<sub>2</sub>

【図1】



【図2】

